# This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

## IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

#### (19)日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A) (II)特許出願公開番号

## 特開平6-88198

(43)公開日 平成6年(1994)3月29日

(51)Int.Cl.5

識別記号

庁内整理番号

FΙ

技術表示箇所

C23C 4/04

16/50

7325-4K

審査請求 未請求 請求項の数11(全 8 頁)

(21)出顧番号

特願平4-236058

(22)出願日

平成4年(1992)9月3日

(71)出願人 000000240

小野田セメント株式会社

山口県小野田市大字小野田6276番地

(72)発明者 鬼頭 昌之

東京都江東区南砂2-7-5 小野田セメ

ント株式会社アイオニクス事業部内

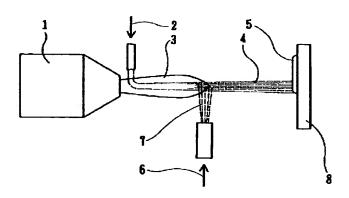
(74)代理人 弁理士 斎藤 侑 (外2名)

#### (54) 【発明の名称 】 多孔質溶射皮膜形成方法および溶射皮膜

#### (57)【要約】

【目的】母材の表面に形成される溶射皮膜中の無機材料 と樹脂材料との混合比を所期の値にし、かつその樹脂材 料の除去された跡に所期の形状と大きさの空隙を形成す る。

【構成】溶射ガンのフレーム上流部に無機材料を供給 し、その供給位置より下流部に樹脂材料を供給して、母 材表面に溶射皮膜を形成し、それを熱処理して溶射皮膜 中の樹脂材料を除去する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 溶射ガンより噴出されるフレームにセラ ミックスまたは金属等、無機材料を供給して母材の表面 に多孔質溶射皮膜を形成する方法において、該溶射ガン より噴射されるフレームの上流部に無機材料を供給し、 かつその無機材料供給位置の下流部に樹脂材料を供給し て母材の表面に該無機材料と該樹脂材料との混合溶射皮 膜を形成し、この混合溶射皮膜を加熱してその中の該樹 脂材料を除去することを特徴とする多孔質溶射皮膜の形 成方法。

1

【請求項2】 該無機材料の供給位置が、直流プラズマ 溶射ガン(トーチ)により発生されるプラズマアーク中 であることを特徴とする請求項第1項記載の多孔質溶射 皮膜の形成方法。

【請求項3】 該無機材料の供給位置が、主トーチと副 トーチを分離して配置して成る複トーチ型プラズマ溶射 ガンの該主トーチと該副トーチの間に形成されるプラズ マアーク中であることを特徴とする請求項第1項記載の 多孔質溶射皮膜の形成方法。

【請求項4】 該樹脂材料の供給位置が、母材近傍の溶 融無機材料液滴流の中であることを特徴とする請求項第 1項記載の多孔質溶射皮膜の形成方法。

【請求項5】 該樹脂材料の供給位置が、溶融無機材料 液滴が溶射された直後の溶射皮膜表面であることを特徴 とする請求項第1項記載の多孔質溶射皮膜の形成方法。

【請求項6】 溶射ガンより噴射されるフレームの上流 部にセラミックスまたは金属等、無機材料を供給し、か つその無機材料供給位置の下流部に樹脂材料を供給して 母材の表面に形成する該無機材料と該樹脂材料との混合 溶射皮膜を、加熱処理によって該樹脂材料を除去して、 その跡に無数の空間を形成することを特徴とする多孔質 溶射皮膜。

【請求項7】 該無機材料の供給位置が、直流プラズマ 溶射ガン (トーチ) により発生されるプラズマアーク中 であることを特徴とする請求項第6項記載の多孔質溶射 皮膜。

【請求項8】 該無機材料の供給位置が、主トーチと副 トーチを分離して成る複トーチ型プラズマ溶射ガンの該 主トーチと該副トーチの間に形成されるプラズマアーク 中であることを特徴とする請求項第6項記載の多孔質浴

【請求項9】 該樹脂材料の供給位置が、母材近傍の溶 融無機材料液滴流の中であることを特徴とする請求項第 6項記載の多孔質溶射皮膜。

【請求項10】 該樹脂材料の供給位置が、溶融無機材 料液滴が溶射された直後の母材表面であることを特徴と する請求項第6項記載の多孔質溶射皮膜。

【請求項11】 溶射ガンより噴出されるフレームにセ ラミックスまたは金属等、無機材料を供給して母材の表 射ガンより噴射されるフレームの上流部に無機材料を供 給する手段を有し、かつその無機材料供給位置の下流部 に樹脂材料を供給する手段を有することを特徴とする溶 射装置。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は多孔質溶射皮膜およびそ の形成方法に関するものである。

[0002]

【従来の技術】多孔質溶射皮膜を形成する方法として、 10 従来は溶射熱源の発生状況、溶射距離、溶融粒子の母材 に衝突する角度等の溶射パラメータの制御による方法、 または溶射材料中に樹脂材料を混合する方法がとられて いる。

[0003]

【発明が解決しようとする課題】上記の溶射バラメータ 制御による方法では必ずしも十分な多孔性が得られない うえ、皮膜に多孔性を与える条件は該溶射材料の最適溶 射条件からかけ離れているため、脆弱な皮膜が形成され たり、溶射材料の歩留まりが大きく低下する等の問題が ある。

【0004】一方、溶射材料中に樹脂材料を混合する方 法においては、一般に樹脂材料の比重はセラミックスま たは金属等の無機質溶射材料(以下無機材料と略)に比 べて極めて小さく、大きな運動エネルギーを持つ溶射フ レーム中に効率よく樹脂材料を供給する事は困難であ り、選択的に無機材料粒子から分離されフレーム側方へ 排出されてしまう。

【0005】また、浴射フレーム中における加熱により 30 樹脂材料の分解あるいは燃焼が発生するため、供給した 樹脂材料のかなりの部分が失われる。

【0006】これらの結果、無機材料と樹脂材料の混合 比を一定に保ち、多孔性を制御するのは極めて困難であ る。さらに、樹脂材料の溶融により熱が奪われるため無 機材料の溶融が不完全となるうえ、溶融した樹脂材料が 通常の溶射では皮膜形成に関与しない不完全溶融粒子を 皮膜中に取り込むため、脆弱な溶射皮膜が形成されると いう問題点もある。

【0007】本発明は上記の問題を解決するためになさ 40 れたものであり、溶射パラメータを所期の多孔質溶射皮 膜を得るために必要な最適条件から変化させる事なく、 溶射皮膜の多孔性ならびに空隙の形状を制御し、強度お よび多孔性に優れた溶射皮膜を提供する事を目的とす る。

[0008]

【課題を解決するための手段】木発明は、融点の高い無 機材料を高温高速の溶射フレーム上流部に供給して十分 な加熱および加速を行うと共に、樹脂材料を該上流部に 比較して低温低速のフレームおよび溶融無機材料液滴流 面に多孔質溶射皮膜を形成する溶射装置において、該溶 50 の下流部に供給することにより樹脂材料の溶射皮膜中へ

3

の混合を確実なものとし、かつ溶射中の分解または燃焼による樹脂材料の損失を抑えて無機材料と樹脂材料の混合溶射皮膜を母材の表面に形成した後、前記溶射皮膜を加熱する事によって樹脂材料を分解除去する多孔質溶射皮膜の形成方法である。

#### [0009]

【作用】上記母材の表面に形成される溶射皮膜中の炭素、水素からなる炭化水素系樹脂、炭素、酸素、水素からなる炭水化物系樹脂は強熱する事により分解し、全ての成分がガスとなって飛散する。この際、樹脂材料と無機溶射材料の混合溶射皮膜を加熱する事により樹脂材料が分解除去され、内部に空隙を有する溶射皮膜を形成する。

【0010】また、樹脂材料の供給位置を無機材料供給位置である高温高速のフレーム上流部に比較して低温低速であるフレームおよび溶融無機材料液滴流の下流部に設置することにより、樹脂材料の溶射皮膜中への混入を確実に行い、かつ溶射中における上記樹脂材料の加熱分解を抑制することができる。この結果樹脂材料の歩留まりが向上し、さらに適用する樹脂材料社子の大きさや形 20 状に応じた空隙を溶射皮膜中に形成する事が可能となる。

#### [0011]

【実施例】この発明の実施例を添付図面により説明する。

【0012】実施例1. 図1に示す溶射ガン1から噴射されるフレーム3中に送入された無機質溶射材料2は、フレーム3上流部の高温高速ガス流によって加熱および加速され溶融粒子流4となって母材8に達し、母材8の表面に溶射皮膜5を形成する。

【0013】樹脂材料6は溶射材料2とは独立にフレーム3下流部に供給され、溶融粒子流4が溶射皮膜5を形成する際に皮膜内部に取り込まれて無機材料と樹脂材料との複合溶射皮膜を形成する。樹脂材料が供給されるフレーム3下流部は比較的低温低速であるため、樹脂材料は確実に溶射皮膜5に混合されると共に加熱による分解あるいは燃焼を抑える事ができる。

【0014】実施例2. 図2は無機質溶射材料2の供給を、直流プラズマ溶射ガンより発生するプラズマアーク9中に行った場合の実施例である。プラズマアーク9は直流プラズマ溶射ガン1から噴射されるフレーム3の中で最も高温高速の部分であり、ここに無機質溶射材料2を供給することにより効率よく加熱および加速を行うことができる。

【0015】有機材料噴霧7はフレーム3および溶射材料液滴流4を冷却および減速する効果を併せ持つため、無機質溶射材料2の加熱および加速が不十分な場合脆弱な皮膜を形成する恐れがあるが、無機質溶射材料2の加熱および加速を高温高速のプラズマアーク9中で行うことによって、より高品質な無機材料と樹脂材料の混合溶

射皮膜5を形成することができる。

【0016】実施例3. 図3は実施例2の応用例であり、溶射ガンとして複トーチ型プラズマ溶射ガンは主トーチ1 のおよび副トーチ11によって構成され、主トーチ1 のおよび副トーチ11によって構成され、主トーチ1 のから外部に引き出されたプラズマアーク9はヘアピン状に形成されて副トーチ11に接続している。同型溶射ガンの特徴として、プラズマアーク9が主トーチ10の外部に長く引き出されているため高温高速のプラズマアーク9中への溶射材料2の供給が容易であること、および溶射材料2のプラズマアーク9中における滞留時間を長くとることができるため溶射材料2の加熱および加速が十分に行えることが上げられる。この結果実施例2に見られる効果をより顕著なものとし、より高品質の皮膜を得ることができる。

【0017】実施例4 図4は樹脂材料6の供給位置を母材8近傍の無機質溶射材料液滴流4中とした場合の実施例である。同実施例の場合樹脂材料噴霧7はフレーム3に接触しないため熱や高速のガス流による影響を受けにくく、樹脂材料6の加熱による分解あるいは燃焼をより抑える事ができると共に確実に溶射皮膜5に混合させることが可能である。

【0018】実施例5. 図5は樹脂材料6の供給位置を無機質溶射材料液滴流4が付着した直後の溶射皮膜5表面とした場合の実施例である。同実施例の場合、実施例4と同様に樹脂材料噴霧7がフレーム3に接触しないため熱による影響を受けにくく、樹脂材料6の加熱による分解あるいは燃焼をより抑える事ができる他に以下の様な効果を発現する。

30 【0019】溶射材料液滴流4は母材8表面に到達する と急激に冷却され、凝固して溶射皮膜5を形成するが、 凝固した直後の溶射皮膜5の表面は通常なお百数十一数 百℃の温度を持っている。

【0020】この凝固直後の溶射皮膜5の表面に供給された樹脂材料の粒子13は、その表面の一部が溶射皮膜5の熱により溶融するため高い効率で溶射皮膜5の表面に付着するが、溶射皮膜5の表面が急激に冷却されるためそれ以上の溶融は起こらず、大部分は粉末の形状を保ったまま溶射皮膜5表面に固着する。

10 【0021】通常、溶射は母材8表面に複数回積層することによって目標とする皮膜厚さを得るものであるため、固着した樹脂材料粒子13の上にさらに溶射材料液 滴流4が到達し凝固することにより樹脂材料粒子13は 皮膜中に取り込まれる。

【0022】この結果樹脂材料6はフレーム3または溶射材料液滴流4中に供給した場合に比べてより効率よく溶射皮膜5に供給され、ごく僅かな供給量で高い多孔性を持つ皮膜を得ることができる。

【0023】なお、図5に示す様な平板状母材面に対す 50 る溶射位置の移動は溶射ガン1または母材8の往復運動 によって行われるため、均質な皮膜を得るためには相対 的母材移動方向12が反転した場合に有機材料噴霧7も 点線7. の如く反転する機能を付加するのが望ましい が、この機能を省略してもある程度の効果を得ることが 可能である。

【0024】図6は実施例5を円筒状母材に適用した例である。円筒状母材側面への溶射の場合、溶射位置の移動の大部分は母材8の一定方向への回転12によるものであり、円筒状母材への同実施例の適用は有機材料噴霧位置の変更を考慮する必要が無いため平板状母材の場合10に比べ容易である。

【0025】本発明による、無機材料供給位置の下流部とは、フレームや溶融無機材料液滴流の下流部のみでは\*

\*なく、図5、図6に示すような溶融無機材料液滴が溶射された直後の溶射皮膜表面をも含むものである。

【0026】次に、本発明の試験例について説明する。 【0027】試験例1. 溶射材料としてニッケル粉末 を用い、対面する一対の部トーチトひとつのされ、4つ

を用い、対向する一対の副トーチとひとつの主トーチにより構成される複トーチ型プラズマ溶射ガンにより表1に示す条件で溶射を実施した。また比較のため同一条件で樹脂材料の送入のみを行わない溶射を実施し、水素雰囲気中1000℃で加熱処理した後に両者の溶射皮膜の多孔性を比較した。なお、溶射皮膜の多孔性は皮膜の窒素ガス透過特性を測定することによって評価した。

[0028]

【表1】

(14 14(1)
ニッケル
コーンスターチ
平均10μm
約1:0.7
母材近傍の液滴流中にに供給
♥21×L100多孔質円管
400 r p m
複トーチ型大気圧プラズマ溶射
55. OkW

【0029】図7は溶射皮膜の両面にかかるガス圧力の差とガス透過量の相関を示すもので、線Aは試験例1の、線Bは樹脂材料の混入を行わない条件のものである。なお、図7の横軸は差圧(mmH20)、縦軸は皮膜厚さを0.1mmとした場合の25℃窒素ガスの単位面積当たり透過量(cm3/cm2·sec.)をそれぞれ示す。

【0030】図7から明らかなように、樹脂材料の混入※

※により溶射皮膜を透過するガスの量が増大しており、溶 射皮膜の多孔性が向上しているものと考えられる。

【0031】試験例2. 溶射材料として室温~高温空 気中で安定な酸化物系セラミックスを用い、表2に示す 条件で溶射を実施した。

[0032]

【表2】

7	
,	

8
酸化物系セラミックス
ポリスチレン
30~105μm
約1:0.5
液腐到達直後の母材表面に供給
♥21×L100多孔質円管
400 rpm
複トーチ型大気圧ブラズマ溶射
56.3kW

【0033】図8は加熱による多孔化処理を行う前の同 30\*【0036】図9は試験例1の、図10は試験例2のそ 実施例の皮膜断面顕微鏡写真である。溶射皮膜中に球状 の樹脂材料粉末が取り込まれているのが見てとれる。

【0034】樹脂材料の加熱分解は酸素の存在しない雰 囲気下でも可能であると考えられたが、用いたセラミッ クス溶射材料が高温空気中で安定な材料であったため、 樹脂材料の除去は空気中で1000℃に加熱することに より行った。

【0035】一般に樹脂材料の燃焼反応は熱分解反応に 比べて迅速であるため、高温空気中で安定な無機質溶射 材料の多孔質溶射皮膜を形成する場合、樹脂材料の除去 40 図11に示す。 に空気中での燃焼反応を用いることにより安価で迅速な 多孔化処理が可能である。試験例2のガス透過特性は、 図7の線Cに示したとおり極めて良い値を示した。

れぞれ溶射皮膜断面顕微鏡写真である。図中の灰色の部 分は皮膜を構成する溶射材料、黒い部分は空隙である。 図9、図10から明らかなように、試験例1と試験例2 では空隙の大きさが異なっており、混入した樹脂材料粒 子の大きさに応じたものと考えられる。

【0037】試験例3. 樹脂材料としてコーンスター チをニッケル粉末に体積比で1対1混合し表3の条件で 溶射を実施したところ、フレーム3の周囲に煙状の飛散 物いわゆるヒューム15を発生した。その状況の概略を

[0038] 【表3】

9

1 0
ニッケル
コーンスターチ
平均10μm
1:1
無機質溶射材料粉末に混合
♥21×L100多孔質円管
400 r p m
複トーチ型大気圧プラズマ溶射
55.7kW

40

【0039】ヒューム15を回収して分析したところ、その構成物質のほとんどはコーンスターチであった。コーンスターチがニッケルに比べて比重がきわめて小さいため、ニッケル送入と同一条件では高速のフレーム3中にうまく送入できず、フレーム外周部に弾き出されてしまったものである。

【0040】試験例3のガス透過特性は、試験例1、2 に比べて樹脂材料の無機材料に対する比率が高いにも拘らず、図7の線Dに示すとおり樹脂材料混入のない水準 と大差ないものであった。

【0041】なお、上記試験例は溶射材料としてニッケルと酸化物系セラミックス一種、樹脂材料としてコーンスターチとボリスチレンを用いた場合を述べたが、用いる材料はこれに限らず、溶射材料は他の金属またはセラミックス材料でも可能であり、樹脂材料も高温で揮発しない成分を含まないものであれば適用できることは明らかである。

#### [0042]

【発明の効果】以上詳細に述べたとおり、木発明により 次の様な効果が得られる。

【0043】1. 特殊な溶射条件を設定する事なく、高\*50

30\*い歩留まりで高品質の多孔質溶射皮膜を得ることができる。

【0044】2.溶射中における樹脂材料の分解、燃焼を抑制し、樹脂粉末の形状を良く保った状態で混合溶射皮膜を形成できるため、用いる樹脂材料粉末の大きさや形状を変化させる事によって、目的に応じて所期の大きさや形状の空隙を有する溶射皮膜を容易に形成できる。 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1を示す略図である。

【図2】本発明の実施例2を示す略図である。

【図3】本発明の実施例3を示す略図である。

【図4】本発明の実施例4を示す略図である。

【図5】木発明の実施例5を平板状母材に適用した場合 を示す略図である。

【図6】本発明の実施例5を円筒状母材に適用した場合を示す略図である。

【図7】 差圧とガス透過量の相関を示す特性図である。

【図8】木発明の試験例2による溶射皮膜の加熱処理前の金属組織の断面を表わしている図面に代える顕微鏡写真である。

【図9】本発明の試験例1による溶射皮膜の加熱処理後

のセラミックス組織の断而を表わしている図面に代える 顕微鏡写真である。

【図10】木発明の試験例2による溶射皮膜の加熱処理 後の金属組織の断面を表わしている図面に代える顕微鏡 写真である。

【図11】試験例3の状況を示す略図である。

### 【符号の説明】

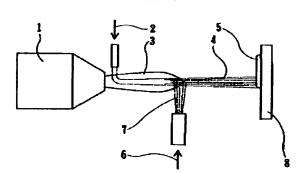
- 1 溶射ガン
- 2 無機質溶射材料
- 3 フレーム
- 4 溶射材料液滴流

- 5 溶射皮膜
- 6 樹脂材料
- 7 樹脂材料噴霧
- 8 母材
- 9 プラズマアーク
- 10 主トーチ
- 11 副トーチ
- 12 母材移動:回転方向
- 13 溶射皮膜表面に付着した樹脂材料粒子

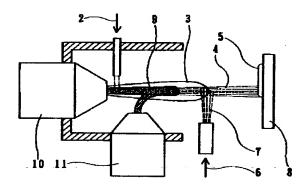
12

- 10 14 無機·樹脂材料混合粉末
  - 15 ヒューム

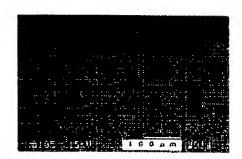
【図1】



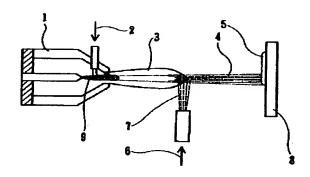
【図3】



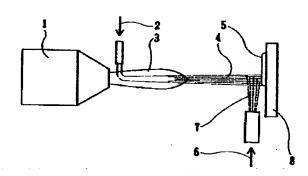
【図8】



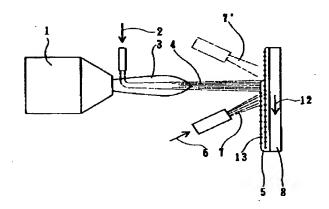
【図2】

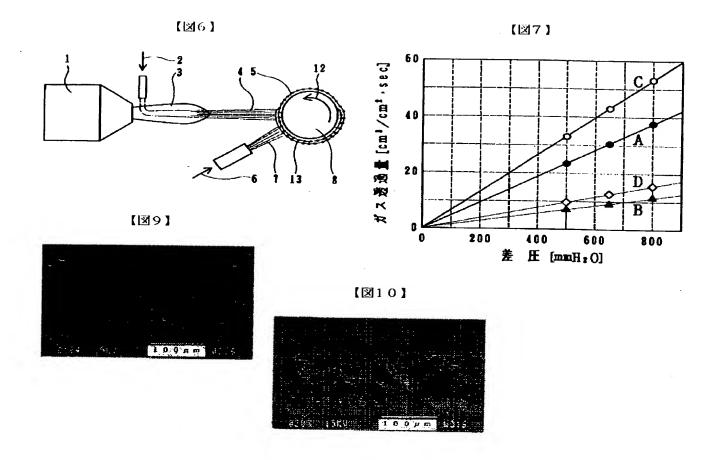


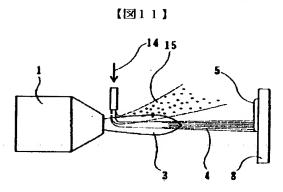
【図4】



【図5】







### WEST

Generate Collection

L1: Entry 1 of 2

File: JPAB

Mar 29, 1994

PUB-NO: JP406088198A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 06088198 A

TITLE: FORMATION OF POROUS THERMALLY SPRAYED FILM AND THERMALLY SPRAYED FILM

PUBN-DATE: March 29, 1994

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

KITO, MASAYUKI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

ONODA CEMENT CO LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP04236058

APPL-DATE: September 3, 1992

US-CL-CURRENT: <u>427/447</u>

INT-CL (IPC): C23C 4/04; C23C 16/50

#### ABSTRACT:

PURPOSE: To form a porous thermally sprayed film having high quality on the surface of a base material by forming the thermally sprayed film consisting of an inorg. material and a resin material on the surface of the base material, then decomposing away the resin component by heating.

constitution: The high melting inorg, thermally spraying material 2, such as metal or ceramics, is supplied into the main torch side plasma arc of a plasma arc 9 in flames 3 ejected from a main torch 10 and auxiliary torch 11 as thermal spraying guns and the resin material 6 is injected into the inorg, material liquid drop flow 4 on the downstream side of the flames 3 to form the thermally sprayed film mixture 5 composed of the inorg, material and the resin material on the surface of the base material 5. This thermally sprayed film mixture 5 is heated to decompose, gasify and remove the resin material, by which the inorg, porous thermally sprayed film having the gaps after the removal of the resin material is obtd.

COPYRIGHT: (C) 1994, JPO& Japio

## WEST

and the second of the second of the second

#### **End of Result Set**

Generate Collection

L1: Entry 2 of 2

File: DWPI

Mar 29, 1994

DERWENT-ACC-NO: 1994-141236

DERWENT-WEEK: 199417

COPYRIGHT 2000 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Formation of porous thermal sprayed coating - by supplying inorganic material to upper part, and resin to lower part of spray gun and heating

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

CODE

ONODA CEMENT CO LTD

ONOD

PRIORITY-DATA:

1992JP-0236058

September 3, 1992

PATENT-FAMILY:

PUB-NO

PUB-DATE

LANGUAGE

PAGES

MAIN-IPC

JP 06088198 A

March 29, 1994

N/A

800

C23C004/04

APPLICATION-DATA:

PUB-NO

APPL-DESCRIPTOR

APPL-NO

APPL-NO

JP06088198A

September 3, 1992

1992JP-0236058

N/A

INT-CL (IPC): C23C 4/04; C23C 16/50

ABSTRACTED-PUB-NO: JP06088198A

BASIC-ABSTRACT:

The coating is formed by supplying an inorganic material to the upper part of a spraying gun, and supplying a resin material to a lower part, to form a thermal sprayed coating on the matrix surface, and heating the coating for removing the resin material from the coating.

USE - Used for forming desired shape and size cavities at the trace of resin material removed.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/11

TITLE-TERMS: FORMATION POROUS THERMAL SPRAY COATING SUPPLY INORGANIC MATERIAL UPPER PART RESIN LOWER PART SPRAY GUN HEAT

DERWENT-CLASS: A32 M13

CPI-CODES: M13-H;

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1] 017; P0000; M9999 M2095\*R; L9999 L2391; L9999 L2095\*R Polymer Index [1.2] 017; N9999 N7147 N7034 N7023; N9999 N6177\*R; N9999 N7067

N7034 N7023 ; ND07

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0229 1995 2198 2201 2371 2413 2424

Key Serials: 0229 1995 2198 2201 2371 2413 2424

Multipunch Codes: 017 03- 231 236 359 387 428 431 434 726

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1994-065140